

О. Г. Резникова, А. Б. Даринцева,  
И. Б. Мурашова

Химико-технологический институт, Мира, 28,  
620002, Екатеринбург. Тел.: (343) 375-44-63;  
E-mail: a.b.darintseva@urfu.ru

## О стабилизации дендритной структуры порошка меди марки GG\*

В промышленности порошок меди получают при поддержании постоянной токовой нагрузки. По мере развития дендритного осадка происходит огрубление поверхности. Для получения более равномерного по структуре осадка предложено через определенные промежутки времени задавать новый импульс тока, равный исходной плотности тока  $3200 \text{ А/м}^2$ . Токтовую нагрузку определяли по результатам хронопотенциометрических исследований динамики развития дендритного осадка на цилиндрическом электроде. Проведено исследование четырехимпульсного гальваностатического электролиза для порошка меди марки GG. Новый импульс тока сдвигает потенциал электрода в более отрицательную область, процесс кристаллизации металла начинает протекать более интенсивно.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 11-03-00226.

© Резникова О. Г., Даринцева А. Б., Мурашова И. Б., 2015

### Введение

Электролитические порошки металлов находят широкое применение во многих областях промышленности. Порошки металлов позволяют изготавливать методами порошковой металлургии изделия с уникальными свойствами [1]. В промышленности получение порошков металлов проводят при поддержании постоянной токовой нагрузки, в несколько раз превышающей предельную. В ходе промышленного электролиза на стержневых катодах кристаллизуется дендритный осадок. Свойства готовых порошков зависят от послеелектролизной обра-

ботки: размол, рассев, но основные характеристики порошка закладываются именно на стадии электролиза.

При гальваностатическом электролизе на поверхности электрода формируются достаточно мелкие частицы, которые в дальнейшем либо останавливают свой рост, либо развиваются в дендриты. По мере развития поверхности дендритного осадка увеличивается диаметр электрода с осадком толщиной  $u$ , уменьшается катодное перенапряжение выделения металла [2]. По мере уменьшения катодного перенапряжения снижаются диффузи-

онные ограничения, рост дендритного осадка приостанавливается. Исследованиями установлено [3], что достижение области перенапряжения, равной 0,54–0,59 В, приводит к кристаллизации на фронте роста сплошных глобул, которые затем срастаются, образуя сплошную корку закованного осадка. Предлагается в определенные моменты времени на электрод подавать новый импульс тока, равный исходной

плотности тока на стрежневом электроде. Увеличение перенапряжения приведет к более интенсивному развитию катодной поверхности, на фронте роста вновь начнут кристаллизоваться тонкие разветвленные частицы [4]. По мере развития дендритного осадка на фронте роста перенапряжение будет снова снижаться, тогда на электрод необходимо подать новый импульс тока.

### Экспериментальная часть

Исследования проводили в растворе электролита для получения порошка меди марки GG, который содержит 23 г/л  $\text{Cu}^{2+}$  и 150 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Предельную стационарную плотность тока определяли с помощью потенциостата IPC-Pro методом хроновольтамперометрии при линейном изменении потенциала (рис. 1).

Согласно расчетам предельная стационарная плотность тока  $i_{\text{пр.ст}} = 370 \text{ А/м}^2$ . Затем определяем токовую нагрузку, которую необходимо поддерживать на электроде диаметром 2,6 мм и высотой 8 мм. Электролиз в лабораторных условиях проводили при плотности тока, равной завод-

ской  $3200 \text{ А/м}^2$ , при этом необходимо было задавать ток  $I = 226 \text{ мА}$ . В ходе гальваностатического электролиза проводили непрерывную видеозапись роста дендритного осадка с помощью видеокамеры Panasonic SDR-S150GC-S. Результаты электролиза представлены на рис. 2.

При включении тока перенапряжение скачком сдвигается в область более отрицательных значений, затем следует период малых колебаний потенциала, который сменяется периодом больших колебаний. К моменту остановки активного роста дендритного осадка

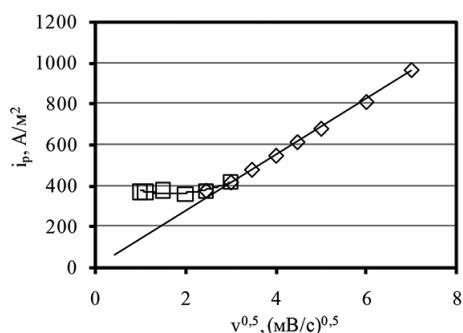


Рис. 1. Зависимость для определения предельной стационарной плотности тока

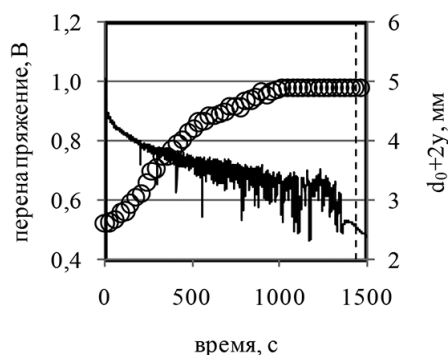


Рис. 2. Динамика изменения диаметра электрода с осадком (О) и катодного перенапряжения (линия) в ходе одноимпульсного электролиза

(1440 с) перенапряжение резко снижается. Диаметр электрода с осадком увеличивается до тех пор, пока перенапряжение не достигает области около 0,6 В, вблизи которой осадок перестает удлиняться.

Время активного роста дендритного осадка было решено разбить на 4 равных отрезка по 6 мин. каждый. Через указанный интервал времени на электрод подавать новый импульс тока, равный начальной плотности тока. Для определения величины импульса тока были проведены исследования динамики роста осадка при двух импульсах тока (рис. 3), при трех (рис. 4) и при четырех (рис. 5).

Каждый следующий импульс тока рассчитывали исходя из результатов обработки видеозаписи роста дендритного осадка. Величину тока определяли по формуле

$$I = i \cdot (d_0 + 2y)_t \cdot H,$$

где  $i$  – исходная плотность тока, равная заводской 3200 А/м<sup>2</sup>;  $(d_0 + 2y)_t$  – диаметр электрода с осадком к моменту переключения тока;  $H$  – высота электрода, которую принимали постоянной, рав-

ная 8 мм. При токе 226 мА через 6 мин. от начала электролиза диаметр электрода составил 3,73 мм (рис. 2). На втором импульсе при начально заданной плотности тока необходимо подавать ток  $I = 335$  мА.

В момент переключения тока с 226 на 335 мА перенапряжение увеличилось скачком с 0,68 до 0,79 В

При одноимпульсном электролизе период активного роста увеличился и составил 2100 с, диаметр электрода с осадком к моменту остановки процесса достиг 5,5 мм.

Двухимпульсный электролиз еще больше увеличивает время активного роста дендритного осадка (рис. 4), при этом диаметр электрода с осадком также увеличивается. Согласно результатам обработки видеозаписи роста дендритного осадка через 6 мин. после второго импульса тока диаметр электрода с осадком составил 4,91 мм, следовательно, величина третьего импульса тока составляет 455 мА.

Гальваностатический электролиз с тремя импульсами тока (рис. 4) увеличивает время активного роста осадка

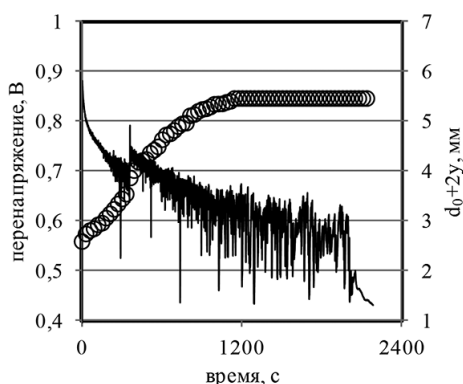


Рис. 3. Изменение диаметра электрода с осадком (O) и катодного перенапряжения (линия) в ходе двухимпульсного электролиза

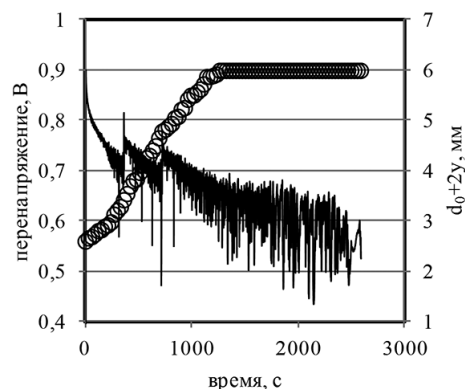


Рис. 4. Изменение диаметра электрода с осадком (O) и катодного перенапряжения (линия) в ходе трехимпульсного электролиза

до 2500 с, диаметр электрода с осадком к моменту остановки процесса составляет 6 мм. Величина токовой нагрузки на четвертом импульсе равна  $I = 531$  мА. Амперограмма для четырехимпульсного электролиза представлена на рис. 6.

Продолжительность четырехступенчатого электролиза (рис. 5) до сброса перенапряжения составила 3900 с, диаметр электрода с осадком увеличился до 6,6 мм.

Импульс тока увеличивает катодное перенапряжение, дендритный осадок в момент переключения тока начинает более активно развиваться. Увеличение токовой нагрузки приводит к быстрому развитию дендритного осадка в высоту, что характеризуется перегибами зависимости  $d_0 + 2y$  (рис. 3–5).

Для исследования структуры дендритного осадка выполнены микрофотографии шлифов поперечного среза электрода с осадком (рис. 7), выполненные с помощью цифрового металлографического микроскопа AltamiMET 1M.

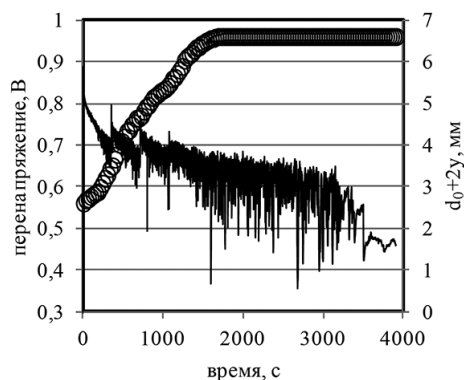


Рис. 5. Изменение диаметра электрода с осадком (O) и катодного перенапряжения (линия) в ходе четырехимпульсного электролиза

В момент переключения импульса тока на фронте роста образуются более тонкие элементы осадка. На рис. 7б представлена фотография через 1,5 мин. после третьего переключения тока.

Цилиндрический электрод с дендритным осадком представляет собой трехмерный электрод. Поверхность трехмерного электрода работает неравномерно, электрохимический процесс протекает активно на внешней поверхности электрода. Скорость электродного процесса снижается от внешней поверхности вглубь толщины осадка. Глубина проникновения  $\lambda$  — это характеристическая длина на расстоянии которой скорость процесса снижается в 2,7 раза.

Глубину проникновения электродного процесса рассчитывали исходя из результатов обработки полученных хронопотенциограммы и видеозаписи роста дендритного осадка (рис. 8).

При включении нового импульса тока перенапряжение скачком увеличивается, но не достигает максимального значения при предыдущем импульсе.

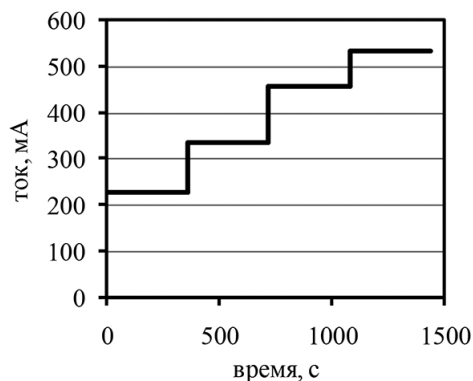


Рис. 6. Амперограмма четырехимпульсного электролиза

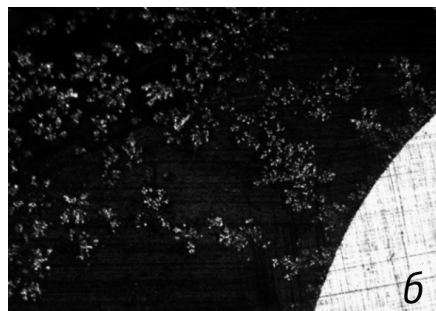
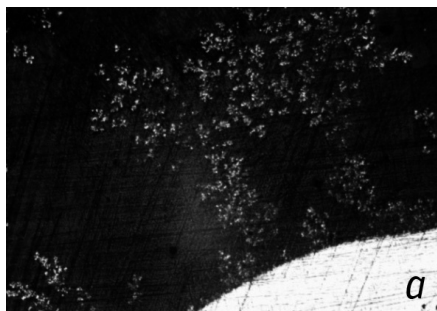


Рис. 7. Микрофотографии поперечного среза электрода с дендритным осадком. Время электролиза, мин.: а – 18; б – 19,5. Увеличение  $\times 10$

Предположительно, такое явление связано с различной глубиной проникновения электрохимического процесса в слое дендритного осадка.

Глубину проникновения определяли как половину разности диаметра электрода с осадком при максимальном значении перенапряжения в момент переключения за вычетом диаметра электрода с осадком, соответствующий значению перенапряжения, равного максимальному при задании предыдущего импульса тока. Для заданных импульсов тока выполнен расчет  $\lambda$ . При токовой нагрузке 335 мА

$$\lambda_{335} = 0,5 \cdot (3,48 - 2,68) = 0,4 \text{ мм};$$

при 455 мА

$$\lambda_{455} = 0,5 \cdot (4,68 - 3,49) = 0,595 \text{ мм};$$

при 531 мА

$$\lambda_{531} = 0,5 \cdot (5,47 - 4,74) = 0,365 \text{ мм}.$$

Однозначных результатов в значениях глубины проникновения получить не удалось. При одинаковой элек-

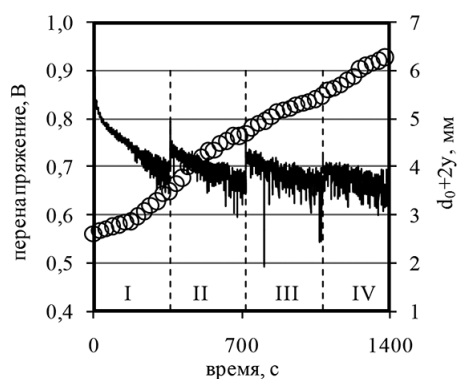


Рис. 8. Хронопотенциграмма (линия) и диаметр электрода с осадком (о) при четырехимпульсном электролизе. Цифрами на диаграмме показаны номера периодов

тропроводности раствора электролита, удельной поверхности электрода электрохимический процесс вытесняется на внешнюю поверхность пористого электрода в случае задания большего тока [5].

## Результаты и обсуждение

Повышение токовой нагрузки до создания первоначальной плотности тока на фронте роста осадка поднимает катодное перенапряжение, ускоряет процесс удлинения дендритов и приводит вновь к кристаллизации тонких

разветвленных частиц. Используя такой режим проведения процесса можно добиться значительного увеличения периода наращивания осадка с сохранением его структуры.

1. Neikov O. D., Nabojchenko S. S., Murashova I. B., Gopienko V. G., Frishberg I. V., Lotsko D. V. Handbook of non-ferrous metal powders. Technologies and applications. London, N-Y, Amsterdam: Elsevier, 2009. 634 p.
2. Мурашова И. Б., Даринцева А. Б., Рудой В. М. Анализ динамики роста дендритного медного осадка в гальваностатических условиях в растворах сульфата меди // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 649.
3. Мурашова И. Б., Соколовская Е. Е., Лебедь А. Б., Юнь А. А., Бодрова М. Л. Формирование дендритных осадков при производстве электролитических медных порошков // Цветные металлы. 2007. № 10. С. 46.
4. Даринцева А. Б., Осипова М. Л., Мурашова И. Б. Регулирование структуры дендритного медного осадка GG в ходе его электролиза изменением катодной поверхности электролизера // Вестн. Казан. технолог. ун-та. 2012. Т. 15. С. 129.
5. Ксенжек О. С., Шембель Е. М., Калиновский Е. А., Шустов В. А. Электрохимические процессы в пористых матрицах. Киев: Высшая школа, 1983. 220 с.

Рекомендуем при цитировании данной статьи следующую ссылку: Reznikova O. G., Darintseva A. B., Murashova I. B. About the stabilization of the dendritic structure of GG brand copper powder // Chimica Techno Acta. 2015. Vol. 2. № 2. P. 116–126.